

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/74767 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 409/10,
409/08, 409/14, 45/53, 37/08

Singravenstraat 43, NL-2548 SL's Gravenhage (NL).
SASIDHARAN, Manickam [IN/IN]; 110/BMinNagar 1st
Street, Tiruvannamalai, Tamil Nadu 606 604 (IN).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03288

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. März 2001 (22.03.2001)

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; In-
tellectual Property Management, Bau 1042 - PB 15, 45764
Marl (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 15 874.9 30. März 2000 (30.03.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

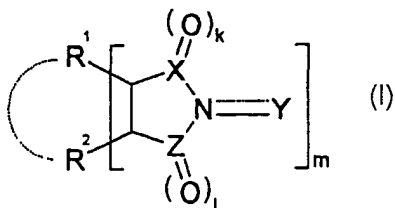
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÜHNLE, Adolf
[DE/DE]; Greifenberger Strasse 30, 45770 Marl (DE).
DUDA, Mark [DE/DE]; Pfarrer-Barth Weg 11, 67071
Ludwigshafen (DE). TANGER, Uwe [DE/DE]; Trakehner
Strasse 2, 44879 Bochum (DE). SHELDON, Roger
Arthur [GB/NL]; Regentesselaan 13, NL-2281 VA Ri-
jswijk (NL). ARENDS, Isabella, W., C., E. [NL/NL];

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AROMATIC ALCOHOLS, ESPECIALLY PHENOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AROMATISCHEN ALKOHOLEN, INSBESONDERE PHENOL



(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of phenol derivatives by performing catalytic oxidation of an aromatic hydrocarbon to obtain a hydroperoxide and subsequently cleaving the hydroperoxide into a phenol derivative and a ketone in the presence of a radical starter, wherein a compound of formula (I) is used as oxidation catalyst, wherein R¹, R² = H, an aliphatic or aromatic alkoxy radical, a carboxyl radical, an alkoxy carbonyl radical or a hydrocarbon radical, with 1 to 20 carbon atoms, SO₃H, NH₂, OH, F, Cl, Br, I and/or NO₂, wherein R¹ and R² represent identical or different radicals or R¹ and R² may be linked to one another by a covalent bond, wherein X, Z = C, S, CH₂; Y = O, OH; k = 0, 1, 2; l = 0, 1, 2 and m = 1 to 3; wherein the molar ratio

between the catalyst and the aromatic hydrocarbon is less than 10 mol %.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phenolderivaten durch katalytische Oxidation eines aromatischen Kohlenwasserstoffs zum Hydroperoxid und anschließender Spaltung des Hydroperoxids zum Phenolderivat und einem Keton, wobei als Oxidationskatalysator eine Verbindung der Formel (I) mit R¹, R² = H, aliphatischer oder aromatischer Alkoxyrest, Carboxylrest, Alkoxy carbonylrest oder Kohlenwasserstoffrest, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, SO₃H, NH₂, OH, F, Cl, Br, I und/oder NO₂, wobei R¹ und R² identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen oder R¹ und R² über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein können, mit X, Z = C, S, CH₂ Y = O, OH k = 0, 1, 2 l = 0, 1, 2 m = 1 bis 3; unter Anwesenheit eines Radikalstarters eingesetzt wird, wobei das molare Verhältnis des Katalysators zum aromatischen Kohlenwasserstoff unter 10 Mol-% beträgt.

WO 01/74767 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung von aromatischen Alkoholen, insbesondere Phenol

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Alkoholen, insbesondere Phenol durch katalytische Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu den
5 entsprechenden Hydroperoxiden und anschließende Spaltung der Hydroperoxide.

Um zu Hydroxylgruppen enthaltenden aromatischen Verbindungen wie z. B. zu Phenol zu gelangen, ist es nicht möglich, Benzole direkt durch selektive Oxidation mit Luftsauerstoff in einer Stufe und in hohen Ausbeuten in die Phenole zu überführen. Entweder wird der
10 aromatische Ring überhaupt nicht angegriffen oder die Oxidation läuft, da der aromatische Ring durch die Funktionalisierung mit Sauerstoffatomen reaktiver ist als die Ausgangsverbindung Benzol, zum Kohlendioxid durch.

Daher muß die Hydroxylgruppe über Zwischenstufen in das aromatische System eingeführt
15 werden.

Für die Herstellung von Phenolderivaten ausgehend von Benzolderivaten, d. h. aromatischen Kohlenwasserstoffen wird häufig das Cumolverfahren angewandt. Hierbei wird z. B. das aus Benzol und Propen über Alkylierung hergestellte Cumol peroxidiert und danach das
20 Oxidationsprodukt in die beiden Wertprodukte Phenol und Aceton gespalten („Hock-Verfahren“). Aufgrund seiner Wirtschaftlichkeit hat sich dieses Verfahren weltweit für die Phenolherstellung etabliert.

Sowohl die Herstellung des durch Alkylierung hergestellten Ausgangsprodukts wie z.B. Cumol,
25 Cyclohexylbenzol (Cyclohexylbenzol liefert nach dem „Hock-Verfahren“ kein Aceton, sondern entsprechend Cyclohexanon) und Cyclododecylbenzol (Cyclododecylbenzol liefert nach dem „Hock-Verfahren“ entsprechend Cyclododecanon) als auch die nach dem Oxidationsschritt folgende sauer katalysierte Spaltung und Umlagerung zum Phenol verlaufen in der Regel mit hohen Umsätzen in hoher Selektivität.

30

Für die Wirtschaftlichkeit des „Hock-Verfahrens“ sind die Selektivität der Oxidation des

tertiären Kohlenstoffatoms sowie die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Umsatz daher besonders entscheidend.

5 Deshalb wurden insbesondere für die Herstellung des Peroxids schon viele Anstrengungen unternommen. In der Praxis hat sich die Oxidation des Ausgangsprodukts mit Luftsauerstoff bewährt. Zusätze wie Radikalstarter oder der Einsatz anderer Oxidationsmittel, z. B. die für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen häufig verwendeten Verbindungen KMnO_4 , CrO_3 oder HNO_3 , beeinträchtigen die Selektivität, führen zu Entsorgungsproblemen, liefern ökologisch bedenkliche Nebenprodukte und korrodieren die Anlage.

10

Durch den Einsatz von Redoxmetallkatalysatoren ist es möglich, molekularen Sauerstoff für die Oxidation von organischen Verbindungen zu nutzen. Eine ganze Reihe industrieller Verfahren basieren auf der metallkatalysierten Autoxidation von Kohlenwasserstoffen. So erfolgt z. B. die Oxidation von Cyclohexan mit O_2 zu Cyclohexanol bzw. Cyclohexanon unter Verwendung von 15 Kobaltsalzen. Diese Verfahren basieren auf einem Radikalkettenmechanismus. Das Biradikal Sauerstoff reagiert mit einem Kohlenwasserstoffradikal unter Bildung eines Peroxyradikals und anschliessender Kettenfortpflanzung durch Abstraktion eines H-Atoms an einem weiteren Kohlenwasserstoff. Neben Metallsalzen können aber auch organische Moleküle als Radikalstarter fungieren.

20

Nachteilig bei diesen Verfahren ist, dass die Selektivität mit steigendem Umsatz sehr stark sinkt und deshalb die Verfahren auf niedrigem Umsatzniveau gefahren werden müssen. So wird beispielweise die Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol / Cyclohexanon bei einem Umsatz von 10 bis 12 % durchgeführt, damit die Selektivität 80 bis 85 % beträgt („Industrielle 25 Organische Chemie“ 1994, 261, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim). In einem weiteren wichtigen industriellen Autoxidationsprozess der Cumol-Oxidation beträgt der Umsatz ca. 30 % bei einer Cumolhydroperoxid-Selektivität von ca. 90 % (Loc. cit. S. 495 ff.).

Eine Alternative zu Metallsalzkatalysatoren stellt die Verwendung von Katalysatorsystemen 30 bzw. Mediatorsystemen wie z. B. N-Hydroxyphthalimid (NHPI) dar. Jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei den in der Literatur beschriebenen Verfahren trotz der hohen

Menge an Mediator (bis zu äquimolaren Verhältnissen gegenüber dem Substrat) nicht befriedigend (J. Mol. Catalysis A. 1997, 117, 123 – 137). So beschreibt US 5 030 739 die Verwendung von N-Hydroxydicarbonsäureimiden zur Oxidation von Isoprenderivaten zu den entsprechenden Acroleinverbindungen. Eine kombinierte Oxidation/Dehydration von
5 Cyclohexadienen bzw. Sechsringsystemen wie α -Terpinen führt zum Cumolderivat, welches jedoch nicht weiter oxidiert wird. Dieses Verfahren ist daher zur Umsetzung von Cumol zu Cumolhydroperoxid nicht geeignet.

Im allgemeinen werden Mengen an Mediator von mindestens 10 Mol-% im Verhältnis zum
10 Substrat eingesetzt, wobei höhere Mengen an Mediator zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet werden (J. Org. Chem. 1995, 60, 3934-3935). Die Produktselektivität ist für eine technische Anwendung nicht ausreichend. So wird bei der Oxidation von Cumol mit NHPI ein Produktgemisch mit Acetophenon als Hauptprodukt erhalten, das gewünschte Oxidationsprodukt Cumolhydroperoxid konnte jedoch nicht isoliert
15 werden (J. Org. Chem. 1995, 60, 3934-3935).

Eine Weiterentwicklung des Systems stellt die Verwendung von Co-Katalysatoren dar. Als Co-Katalysatoren können Metallverbindungen, insbesondere Schwermetallsalze, Enzyme oder starke Brönsted-Säuren verwendet werden. So zeigten Ishii et al., daß NHPI in Verbindung mit
20 Metallsalzen als Co-Katalysator Vorteile gegenüber der Oxidation mit NHPI ohne Co-Katalysator aufweisen können (z. B. EP 0878234, EP 0864555, EP 0878458, EP 0858835, JP 11180913, J. Mol. Catalysis A. 1997, 117, 123 – 137). Nachteilig an diesen Systemen ist aber, neben dem unerwünschten Schwermetallgehalt, auch hier die hohe Menge an verwendetem NHPI. Um eine zufriedenstellende Reaktionsgeschwindigkeit zu gewährleisten, müssen
25 mindestens 10 Mol-% an Mediator verwendet werden. Weiterhin nachteilig ist, dass die eingesetzten Redoxmetalle teilweise weitergehende Reaktionen der Produkte katalysieren und so die Selektivität der Reaktion vermindern.

Es sind auch Verfahren bekannt geworden, die nur einen Mediator ohne Co-Katalysator
30 verwenden. Diese sind jedoch auf die Oxidation von besonders aktivierten Substraten wie Ether, Ester oder Isoprenderivate beschränkt.

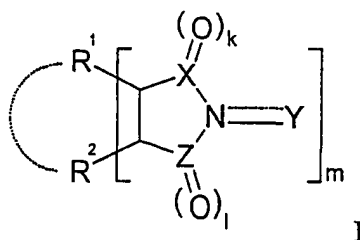
So wird bei der Oxidation von Cumol mit dem System NHPI/Kobaltacetat ein Produktgemisch aus Acetophenon (Selektivität 54 %), 2-Phenyl-2-propanol (10 %) und Phenol (17 %) erhalten (J. Mol. Catal. A 1997, 117, 123-137). Das gewünschte Produkt Cumolhydroperoxid wird nur intermediär gebildet und ist unter den gegebenen Verfahrensbedingungen nicht stabil. Das angestrebte Wertprodukt Phenol wird im Gegensatz zum primären Oxidationsprodukt Acetophenon in untergeordnetem Maßstab erhalten.

Eine weitere Verfahrensvariante stellt die Verwendung von NHPI in Verbindung mit Alkoholen oder Aldehyden dar (Chem. Commun. 1999, 727 – 728, Tetrahedron Letters 1999, 40, 2165 – 2168, Chem Commun. 1997, 447 – 448). Nachteilig an diesen Verfahren ist die Bildung von Koppelprodukten und das verwendete hohe Mediator-Substrat-Verhältnis (10 Mol-%).

In DE 19723890 wird ein Oxidationssystem, bestehend aus einem organischen Mediator und dem Redoxenzym Laccase, für die Herstellung aromatischer und heteroaromatischer Aldehyde und Ketone beschrieben. Auch hier ist die eingesetzte Menge an Mediator sehr hoch. Zudem weist dieses Verfahren durch die Verwendung eines Enzyms ein kompliziertes Reaktionssystem mit einem biologisch notwendigen Puffersystem auf, das die breite Anwendbarkeit dieses Systems einschränkt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein schwermetallfreies bzw. metallfreies Verfahren zur Herstellung von aromatischen Alkoholen, insbesondere Phenolen durch katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu den Hydroperoxiden mit anschließender Spaltung der Hydroperoxide zu entwickeln, das hohe Selektivitäten bei hohen Umsätzen aufweist.

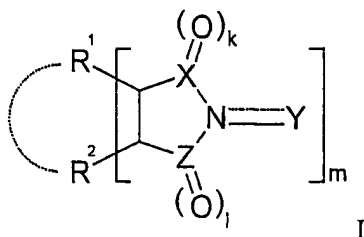
Überraschenderweise wurde gefunden, daß Verbindungen des Typs



auch ohne Schwermetalle oder starke Säuren als Co-Katalysatoren zur Oxidation von

aromatischen Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden Hydroperoxiden eingesetzt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von
5 Phenolderivaten durch katalytische Oxidation eines aromatischen Kohlenwasserstoffs zum Hydroperoxid und anschließender Spaltung des Hydroperoxids zum Phenolderivat und einem Keton, wobei als Oxidationskatalysator eine Verbindung der Formel I



10

mit $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$, aliphatischer oder aromatischer Alkoxyrest, Carboxylrest, Alkoxy-carbonylrest oder Kohlenwasserstoffrest, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, SO_3H , NH_2 , OH , F , Cl , Br , I und/oder NO_2 , wobei R^1 und R^2 identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen oder R^1 und R^2 über eine
15 kovalente Bindung miteinander verknüpft sein können, mit

$\text{X}, \text{Z} = \text{C}, \text{S}, \text{CH}_2$

$\text{Y} = \text{O}, \text{OH}$

$k = 0, 1, 2$

$l = 0, 1, 2$

20

$m = 1 \text{ bis } 3;$

unter Anwesenheit eines Radikalstarters, wobei das molare Verhältnis des Oxidationskatalysators zum aromatischen Kohlenwasserstoff unter 10 Mol-% beträgt.

Beispiele für Oxidationskatalysatoren gemäß Formel I sind N-Hydroxyphthalimid, 4-Amino-N-Hydroxyphthalimid, 3-Amino-N-Hydroxyphthalimid, Tetrabromo-N-Hydroxyphthalimid, Tetrachloro-N-Hydroxyphthalimid, N-Hydroxyhetimid, N-Hydroxyhimimid, N-Hydroxytrimellitimid, N-Hydroxy-benzol-1,2,4-tricarbonsäureimid, N,N'-Dihydroxy-

25

pyromellitsäurediimid, N,N'-Dihydroxy-benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäurediimid, N-Hydroxymaleimid, Pyridin-2,3-dicarbonsäureimid, N-Hydroxysuccinimid, N-Hydroxyweinsäureimid, N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, exo-N-Hydroxy-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-Hydroxy-cis-cyclohexan-1,2-dicarboximid, N-Hydroxy-cis-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid, N-Hydroxynaphthalsäureimid-Natrium-Salz
5 oder N-Hydroxy-o-benzoldisulfonimide.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden keine Metallverbindungen oder Enzyme als Co-Katalysator verwendet. Das Verfahren wird bevorzugt in organischen Lösungsmitteln unter
10 Abwesenheit von starken Säuren durchgeführt, die Verwendung einer wäßrigen Lösung, deren pH-Wert sich im schwach sauren bis basischen Bereich bewegen kann, ist ebenfalls möglich.

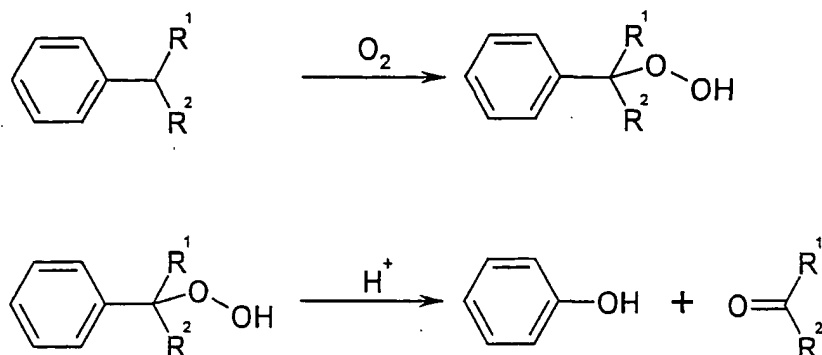
Das molare Verhältnis des Oxidationskatalysators zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen kann zwischen 10^{-6} Mol-% und 10 Mol-%, bevorzugt zwischen 10^{-6} und 5 Mol-%, ganz
15 besonders bevorzugt zwischen 10^{-6} und 2.5 Mol-% und in einer speziellen Ausführungsform zwischen 10^{-6} und 1 Mol-% liegen.

Die Verwendung des Oxidationskatalysators (Mediators) gemäß Formel I in diesem geringen Verhältnis zu dem zu oxidierenden aromatischen Kohlenwasserstoff hat überraschenderweise
20 nicht nur das Erreichen hohe Umsätze bei kurzen Reaktionszeiten zur Folge, sondern zeichnet sich auch durch die Selektivität gegenüber dem Stand der Technik aus. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht in der Verbesserung der Wirtschaftlichkeit durch die Reduktion der Mediatormenge.

25 Das Verfahren der Erfindung kann ähnlich dem Hock-Prozeß zur Herstellung von Phenol, so beschrieben in „Industrielle Organische Chemie“ 1994, 383 ff, VCH Weinheim, durchgeführt werden und kann sich in die Einzelschritte

- Oxidation des aromatischen Kohlenwasserstoffs zum Hydroperoxid
- Isolierung des Hydroperoxids
- 30 - Spaltung des Hydroperoxids zum gewünschten Phenolderivat und einem Keton
- Getrennte Isolierung des Phenolderivats und des Ketons

gemäß dem folgenden Schema gliedern:



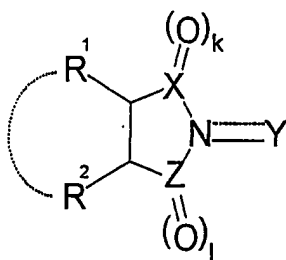
- 5 R¹ und R² können z. B. die für die allgemeine Formel IV definierten Bedeutungen haben. Großtechnisch wird im Hock-Verfahren Phenol aus Cumol hergestellt, d. h. R¹ = R² = CH₃.

Die Spaltung des Hydroperoxids kann mit Hilfe einer katalytischen Menge einer Mineralsäure, wie z. B. H₂SO₄ oder einer festen Säure, wie z. B. einem Zeolith, erfolgen.

10

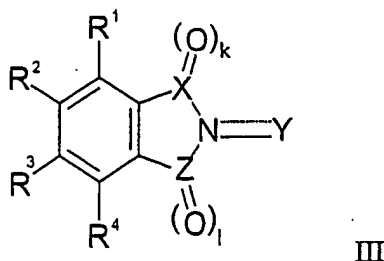
In speziellen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch Derivate bzw. Spezialfälle von Verbindungen der Formel I eingesetzt werden. Diese werden im folgenden mit den Formeln II und II bezeichnet.

- 15 Bevorzugt sind Mediatoren oder Oxidationskatalysatoren der Formel II, d. h. Verbindungen gemäß Formel I mit m = 1. Die Bedeutungen von R¹, R², X, Y, Z, k, l gelten entsprechend Formel I



II

- 20 Besonders bevorzugt sind Mediatoren oder Oxidationskatalysatoren der Formel III



mit $R^1, R^2, R^3, R^4 = \text{H, aliphatischer oder aromatischer Alkoxyrest, Carboxylrest, Alkoxycarbonylrest oder Kohlenwasserstoffrest, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, SO}_3\text{H, NH}_2, \text{OH, F, Cl, Br, I und/oder NO}_2$, wobei R^1, R^2, R^3 und R^4 identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen können, mit

$X, Z = \text{C, S, CH}_2$

$Y = \text{O, OH}$

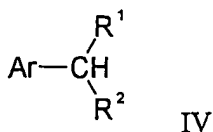
$k = 0, 1, 2$

$l = 0, 1, 2$

In besonderen Ausführungsformen der Erfindung erfolgt die Oxidation des aromatischen Kohlenwasserstoffs zu Hydroperoxid in der Gasphase oder in der Flüssigphase jeweils bei einer Temperatur von 0 bis 500 °C, bevorzugt bei einer Temperatur von 50 bis 300 °C und besonders bevorzugt 50 bis 200 °C. Dabei kann sowohl ein Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch als auch der aromatische Kohlenwasserstoff selber als Lösemittel verwendet werden.

Die zu oxidierenden Substrate gehören zu der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Diese können substituiert oder unsubstituiert sein. Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens können eine Vielzahl dieser Verbindungen selektiv zum Hydroperoxid oxidiert und anschließend zum Phenolderivat weiter umgesetzt werden.

Grundsätzlich können mit dem erfindungsgemässen Verfahren alle aromatischen Kohlenwasserstoffe mit einem primären, sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom zum entsprechenden Hydroperoxid oxidiert werden, bevorzugt werden aber aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom, besonders bevorzugt werden Verbindungen mit einem tertiären Kohlenstoffatom der Formel IV

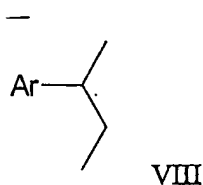
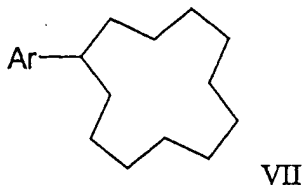
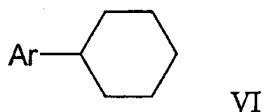
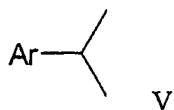


mit R^1, R^2 = aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei R^1 und R^2 identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen und R^1 und R^2 über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein können und

Ar = aromatischer Kohlenwasserstoffrest eingesetzt.

Beispiele für Verbindungen gemäß Formel IV sind Cumol, Cyclohexylbenzol, Cyclododecylbenzol, Ethylbenzol und 2-n-Butylbenzol.

Weitere, bevorzugte Substrate für das Verfahren der Erfindung sind Verbindungen der Formeln V, VI, VII, VIII und IX, wobei Ar einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest wie z. B. einen Phenylrest (C_6H_5 -) bezeichnet



Das Reaktionsgemisch enthält einen Radikalstarter, der unter Bildung von Radikalen, d. h. den radikal-startenden Molekülen zerfällt, wie eine Peroxyverbindung oder eine Azoverbindung.

Beispiele für solche Verbindungen sind Cumolhydroperoxid, Cyclohexylbenzolhydroperoxid, Cyclododecylbenzolhydroperoxid, 1,4-Di(2-neodecanoyl-peroxyisopropyl)benzol, Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Cumylperoxyneodecanoat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, Dimyrstylperoxydicarbonat, Dicetylperoxydicarbonat, tert.-Butylperoxyneodecanoat, tert.-Amylperoxyneodecanoat, tert.-Amylperoxypivalat, tert.-Butylperoxypivalat, Diisononanoylperoxid, Didecanoylperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxyisononanoat, 2,2'-Di-tert.-Butylperoxybutan, Di-tert.-Butylperoxybenzoat, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan, Dibenzoylperoxid, 1,4-Di-tert.-butylperoxycyclohexan, tert.-Butylperoxyethylhexylcarbonat, 1,1-Di-tert.-butylperoxycyclohexan, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril), 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril) oder Cyclohexylhydroperoxid. Selbstverständlich können auch intermediär gebildete Peroxide und Azoverbindungen als Radikalstarter verwendet werden.

Bevorzugt wird ein Radikalstarter, der ein an ein primäres, sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebundenes Sauerstoffatom enthält, besonders bevorzugt wird ein Radikalstarter, der sich vom Endprodukt ableitet und mindestens ein an ein primäres, sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebundenes Sauerstoffatom enthält. Der Radikalstarter wird entweder separat zugegeben oder wie oben erwähnt während der Reaktion intermediär erzeugt oder er ist sogar, da die Anlage nicht absolut gereinigt werden kann, in geringen Mengen aus vorausgegangenen Reaktionen noch vorhanden. Beispiele für solche Verbindungen sind Cumolhydroperoxid (1-Methyl-1-phenylethylhydroperoxid), Cyclohexylbenzolhydroperoxid (1-Phenylcyclohexylhydroperoxid), Cyclododecylbenzolhydroperoxid (1-Phenylcyclo-dodecylhydroperoxid) und 2-n-Butylbenzolhydroperoxid (1-Methyl-1-phenylpropyl-hydroperoxid).

Die Konzentration des radikal-startenden Moleküls (z. B. Hydroxyradikal) ist im erfindungsgemässen Verfahren zu Beginn der Reaktion häufig geringer als die Konzentration des Katalysators. Es ist jedoch zu beachten, dass im Verlauf der Reaktion eine intermediäre Bildung dieser Verbindungen erfolgt, so dass sich die Konzentration der radikal-startenden Moleküle im Verlauf der Reaktion erhöht.

Das gebildete Oxidationsprodukt kann als solches isoliert werden, aber auch die direkte weitere Umsetzung dieser Verbindung zu einem weiteren Produkt ist möglich. Die Isolation des Produktes ist durch jedes gängige technische Verfahren wie z. B. Destillation möglich.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl batchweise, im fedbatch als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Das gebildete Oxidationsprodukt kann als solches isoliert werden, aber auch die direkte weitere Umsetzung dieser Verbindung zu dem gewünschten Phenolderivat ist möglich.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl batchweise, im fedbatch als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter Verwendung eines sauerstoffhaltigen Gases als Oxidationsmittel durchgeführt werden. Der Anteil des Sauerstoffs in dem Gas kann zwischen 5 bis 100 Vol-% betragen. Bevorzugt wird Luftsauerstoff oder reiner Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet. Es ist in jedem Fall auf eine innige Vermischung der flüssigen und der gasförmigen Phase zu achten. Dies kann z. B. in Rührkesseln durch eine entsprechende Rührgeschwindigkeit oder durch Einbauten und in Rohrreaktoren mit Packungselementen sowie mit Blasensäuren erreicht werden.
- 15
- 20

- Es ist aber auch möglich, in einer Art Reaktivkolonne zu produzieren. Mittig wäre dann das Katalysatorsystem so angeordnet, dass eine Vermischung mit in der Sumpffphase gebildetem Hydroperoxid nicht möglich ist. Dies kann beispielsweise mit Membranen geeigneter Porengröße erreicht werden. Über Kopf würde nicht umgesetztes Cumol abgetrennt.
- 25

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl mit geringem Unterdruck als auch unter Atmosphärendruck (1 bar) als auch unter erhöhtem Druck bis zu 100 bar durchgeführt werden. Bevorzugt wird ein Druck von 1 bar bis 50 bar, besonders bevorzugt wird ein Druck von 1 bar bis 20 bar.
- 30

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Schutzzumfang einzuschränken.

Der Umsatz der Oxidation wurde zum einen durch die Titration des Peroxids mit Iod und zum
5 anderen durch die GC-Analyse mit einem internen Standard (Naphthalin) bestimmt. Die
Selektivität der Oxidationsreaktion wurde ebenfalls durch GC-Analyse mit einem internen
Standard (ebenfalls Naphthalin) bestimmt. Der Umsatz und die Selektivität der
Spaltungsreaktion wurde durch GC-Analyse mit einem internen Standard (Naphthalin)
bestimmt. Die Selektivität der Spaltungsprodukte ist immer auf das zu oxidierende
10 Ausgangsprodukt bezogen.

Beispiel 1a (erfindungsgemäss):

30 mmol Cumol werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler bei einer
Temperatur von 125 °C mit 0,3 mmol N-Hydroxyphthalimid und 0,6 mmol Cumolhydroperoxid
15 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stunden bei der genannten Temperatur unter einer
Sauerstoffatmosphäre von 1 bar gerührt. Es wird Cumolhydroperoxid mit einer Selektivität von
99,9 % bei einem Cumol-Umsatz von 30,8 % erhalten.

Beispiel 1b (erfindungsgemäss):

20 Der Reaktionsauszug der Oxidation (Beispiel 1a) wird am Rotationsverdampfer durch
Verdampfung von nicht umgesetzten Cumol aufkonzentriert. Der Sumpf enthält 70 Gew.-%
Cumolhydroperoxid.

Das Konzentrat wird in 10 ml Aceton aufgenommen und bei 50 °C zu einem Gemisch aus 90 ml
Aceton und einer geringen Menge Schwefelsäure (1500 ppm) zudosiert. Nach 15 Minuten wird
25 die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches mittels GC bestimmt. Bei einem quantitativen
Umsatz von Cumolhydroperoxid wird Phenol mit einer Selektivität von 92 % und Aceton mit
einer Selektivität von 91 % erhalten

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäss, mit Co-Katalysator):

30 30 mmol Cumol werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler bei einer
Temperatur von 125 °C mit 0,3 mmol N-Hydroxyphthalimid und 0,3 mmol Co(II)-Acetat

versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stunden bei der genannten Temperatur unter einer Sauerstoffatmosphäre von 1 bar gerührt. Es wird nicht das Zielprodukt, sondern Acetophenon mit einer Selektivität von 58,7 %, 2-Phenyl-2-propanol (13,1 %) und Phenol (10,4 %) bei einem Cumol-Umsatz von 49,3 % erhalten.

5

Beispiel 3a (erfindungsgemäss):

30 mmol Cyclohexylbenzol werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler bei einer Temperatur von 110 °C mit 0,3 mmol N-Hydroxyphthalimid und 0,6 mmol 1-Cyclohexylbenzylhydroperoxid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stunden bei der
10 genannten Temperatur unter einer Sauerstoffatmosphäre von 1 bar gerührt. Es wird 1-Cyclohexylbenzylhydroperoxid mit einer Selektivität von 96,2 % bei einem Cyclohexylbenzol-Umsatz von 28,6 % erhalten.

Beispiel 3b (erfindungsgemäss):

15 Der Reaktionsaustrag der Oxidation (Beispiel 3a) wird am Rotationsverdampfer durch Verdampfung von nicht umgesetzten Cyclohexylbenzol aufkonzentriert. Der Sumpf enthält 65 Gew.-% 1-Cyclohexylbenzylhydroperoxid.

Das Konzentrat wird in 10 ml Aceton aufgenommen und bei 50 °C zu einem Gemisch aus 90 ml
20 Aceton und einer geringen Menge Schwefelsäure (1500 ppm) zudosiert. Nach 30 Minuten wird die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches mittels GC bestimmt. Bei einem quantitativen Umsatz von 1-Cyclohexylbenzylhydroperoxid wird Phenol mit einer Selektivität von 88 % und Cyclohexanon mit einer Selektivität von 91 % erhalten

25

Beispiel 4a (nicht erfindungsgemäss, mit Co-Katalysator):

30 mmol Cyclohexylbenzol werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler bei einer Temperatur von 110 °C mit 0,3 mmol N-Hydroxyphthalimid und 0,3 mmol Co(II)-Acetat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stunden bei der genannten Temperatur unter einer
30 Sauerstoffatmosphäre von 1 bar gerührt. Es wird 1-Cyclohexylbenzylhydroperoxid mit einer Selektivität von 54,1 % bei einem Cyclohexylbenzol-Umsatz von 18,7 % erhalten.

Beispiel 4b (nicht erfindungsgemäss):

Der Reaktionsaustrag der Oxidation (Beispiel 4a) wird am Rotationsverdampfer durch Verdampfung von nicht umgesetzten Cyclohexylbenzol aufkonzentriert. Der Sumpf enthält 35 Gew.-% 1-Cyclohexylbenzolhydroperoxid.

- 5 Das Konzentrat wird in 10 ml Aceton aufgenommen und bei 50 °C zu einem Gemisch aus 90 ml Aceton und einer geringen Menge Schwefelsäure (1500 ppm) zudosiert. Nach 30 Minuten wird die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches mittels GC bestimmt. Bei einem quantitativen Umsatz von 1-Cyclohexylbenzolhydroperoxid wird Phenol mit einer Selektivität von 30 % und Cyclohexanon mit einer Selektivität von 32 % erhalten

10

Beispiel 5a (erfindungsgemäss):

- 30 mmol Cyclododecylbenzol werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler bei einer Temperatur von 125 °C mit 0,3 mmol N-Hydroxyphthalimid und 0,6 mmol Cyclododecylbenzolhydroperoxid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stunden bei der
- 15 genannten Temperatur unter einer Sauerstoffatmosphäre von 1 bar gerührt. Es wird Cyclododecylbenzolhydroperoxid mit einer Selektivität von 95,1 % bei einem Cyclododecylbenzol-Umsatz von 23,1 % erhalten.

Beispiel 5b (erfindungsgemäss):

- 20 Der Reaktionsaustrag der Oxidation (Beispiel 5a) wird am Rotationsverdampfer durch Verdampfung von nicht umgesetzten Cyclododecylbenzol aufkonzentriert. Der Sumpf enthält 60 Gew.-% Cyclododecylbenzolhydroperoxid.
- Das Konzentrat wird in 10 ml Aceton aufgenommen und bei 50 °C zu einem Gemisch aus 90 ml Aceton und einer geringen Menge Schwefelsäure (1500 ppm) zudosiert. Nach 35 Minuten wird
- 25 die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches mittels GC bestimmt. Bei einem quantitativen Umsatz von Cyclododecylbenzolhydroperoxid wird Phenol mit einer Selektivität von 87 % und Cyclododecanon mit einer Selektivität von 90 % erhalten

Beispiel 6a (nicht erfindungsgemäss, mit Co-Katalysator):

- 30 30 mmol Cyclododecylbenzol werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler bei einer Temperatur von 125 °C mit 0,3 mmol N-Hydroxyphthalimid und 0,3 mmol Co(II)-

Acetat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stunden bei der genannten Temperatur unter einer Sauerstoffatmosphäre von 1 bar gerührt. Es wird Cyclododecylbenzolhydroperoxid mit einer Selektivität von 59,1 % bei einem Cyclododecylbenzol-Umsatz von 7,3 % erhalten.

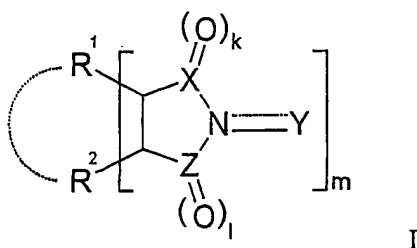
5 **Beispiel 6b (nicht erfindungsgemäss):**

Der Reaktionsauszug der Oxidation (Beispiel 6a) wird am Rotationsverdampfer durch Verdampfung von nicht umgesetzten Cyclododecylbenzol aufkonzentriert. Der Sumpf enthält 33 Gew.-% Cyclododecylbenzolhydroperoxid.

Das Konzentrat wird in 10 ml Aceton aufgenommen und bei 50 °C zu einem Gemisch aus 90 ml
10 Aceton und einer geringen Menge Schwefelsäure (1500 ppm) zudosiert. Nach 35 Minuten wird die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches mittels GC bestimmt. Bei einem quantitativen Umsatz von Cyclododecylbenzolhydroperoxid wird Phenol mit einer Selektivität von 28 % und Cyclododecanon mit einer Selektivität von 32 % erhalten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Phenolderivaten durch katalytische Oxidation eines aromatischen Kohlenwasserstoffs zum Hydroperoxid und anschließender Spaltung des Hydroperoxids zum Phenolderivat und einem Keton,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Oxidationskatalysator eine Verbindung der Formel I



10

- mit $R^1, R^2 = H$, aliphatischer oder aromatischer Alkoxyrest, Carboxylrest, Alkoxycarbonylrest oder Kohlenwasserstoffrest, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, SO_3H , NH_2 , OH , F , Cl , Br , I und/oder NO_2 , wobei R^1 und R^2 identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen oder R^1 und R^2 über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein können, mit

15

$X, Z = C, S, CH_2$

$Y = O, OH$

$k = 0, 1, 2$

20

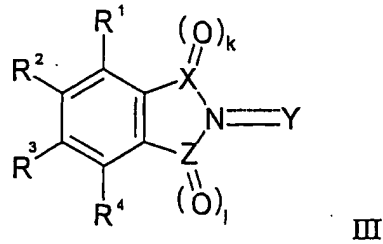
$l = 0, 1, 2$

$m = 1 \text{ bis } 3;$

unter Anwesenheit eines Radikalstarters eingesetzt wird, wobei das molare Verhältnis des Katalysators zum aromatischen Kohlenwasserstoff unter 10 Mol-% beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Oxidationskatalysator eine Verbindung der Formel III

25



mit $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$, aliphatischer oder aromatischer Alkoxyrest, Carboxylrest, Alkoxy-carbonylrest oder Kohlenwasserstoffrest, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, SO_3H , NH_2 , OH , F , Cl , Br , I und/oder NO_2 , wobei R^1, R^2, R^3 und R^4 identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen können, mit

$X, Z = C, S, CH_2$

$Y = O, OH$

$k = 0, 1, 2$

$l = 0, 1, 2$

eingesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß das molare Verhältnis des Oxidationskatalysators zu dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff zwischen 10^{-6} Mol-% und 10 Mol-% liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß das molare Verhältnis des Oxidationskatalysators zu dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff zwischen 10^{-6} Mol-% und 2,5 Mol-% liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Radikalstarter eine Peroxyverbindung oder Azoverbindung verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß Radikalstarter und Oxidationskatalysator im Molverhältnis 4 : 1 eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

5 dadurch gekennzeichnet,

daß die katalytische Oxidation in der Flüssigphase bei einer Temperatur von 0 bis 500 °C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

10 dadurch gekennzeichnet,

daß als Oxidationsmittel ein Gas mit 5 bis 100 Vol.-% Sauerstoff verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

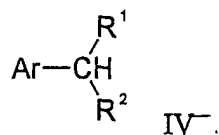
15 daß die katalytische Oxidation unter einem Druck von 1 bis 100 bar durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

daß als aromatischer Kohlenwasserstoff eine Verbindung der Formel IV

20

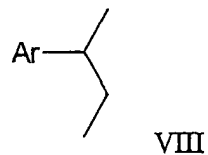
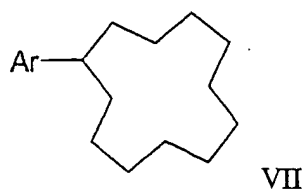
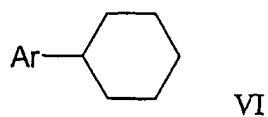
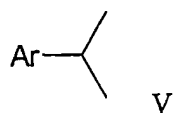


25 mit R^1, R^2 = aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei R^1 und R^2 identische oder unterschiedliche Reste bezeichnen und R^1 und R^2 über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein können und

Ar = aromatischer Kohlenwasserstoffrest
eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß als aromatischer Kohlenwasserstoff Verbindungen der Formeln V, VI, VII und VIII

5



10



mit Ar = aromatischer Kohlenwasserstoffrest

eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. nat. Application No

PCT/EP 01/03288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C409/10 C07C409/08 C07C409/14 C07C45/53 C07C37/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 927 717 A (MITSUI CHEMICALS INC) 7 July 1999 (1999-07-07) Seite 10; Seite 21-Seite 22; Ansprüche 30-34	1,2,5,7, 9-11
A	EP 0 198 351 A (HOFFMANN LA ROCHE) 22 October 1986 (1986-10-22) cited in the application claims	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2001

Date of mailing of the international search report

25/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

Int'l Application No
PCT/EP 01/03288

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0927717 A	07-07-1999	FI 990498 A	08-03-1999
		CN 1230947 T	06-10-1999
		WO 9902491 A	21-01-1999
		JP 11092449 A	06-04-1999
EP 0198351 A	22-10-1986	AT 47380 T	15-11-1989
		DE 3666417 D	23-11-1989
		DK 145186 A	18-10-1986
		JP 2040253 C	28-03-1996
		JP 7074168 B	09-08-1995
		JP 61238733 A	24-10-1986
		US 5030739 A	09-07-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03288

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C409/10 C07C409/08 C07C409/14 C07C45/53 C07C37/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	EP 0 927 717 A (MITSUI CHEMICALS INC) 7. Juli 1999 (1999-07-07) Seite 10; Seite 21-Seite 22; Ansprüche 30-34	1,2,5,7, 9-11
A	EP 0 198 351 A (HOFFMANN LA ROCHE) 22. Oktober 1986 (1986-10-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/06/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int des Aktenzeichen

PCT/EP 01/03288

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0927717 A	07-07-1999	FI 990498 A	08-03-1999
		CN 1230947 T	06-10-1999
		WO 9902491 A	21-01-1999
		JP 11092449 A	06-04-1999
EP 0198351 A	22-10-1986	AT 47380 T	15-11-1989
		DE 3666417 D	23-11-1989
		DK 145186 A	18-10-1986
		JP 2040253 C	28-03-1996
		JP 7074168 B	09-08-1995
		JP 61238733 A	24-10-1986
		US 5030739 A	09-07-1991